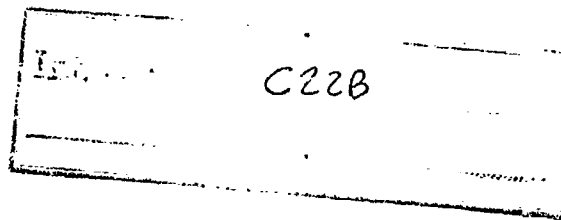


443069

443069



MEMORIA DESCRIPTIVA
de una
PATENTE DE INVENCION
por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALUMINA A PARTIR DE ARCILLAS Y DE OTROS PRODUCTOS ALUMINOSOS".

Cuyo registro se solicita por VEINTE AÑOS, con protección para todo el territorio nacional, a nombre y favor de D. Ignacio y D. Jesús ECHEVARRIA ARTECHE, de nacionalidad Española, domiciliados en VITORIA, Dato nº 11.

La presente invención tiene por objeto obtener alúmina mediante el tratamiento de materias primas abundantes en España. Aunque el procedimiento que más adelante se describe está orientado preferentemente al tratamiento de arcillas y caolines, puede también aplicarse a otros muchos minerales aluminosos, cuales son esquistos, pizarras y arcillas aluminizadas, bauxitas altas en sílice (no aptas para el clásico proceso Bayer), etc.; es decir, se trata de minerales frecuentes en la naturaleza y, en el caso de las arcillas, con gran profusión.

5

10

Como se sabe, uno de los procesos ácidos más generales para el tratamiento de este tipo de sustancias consiste en atacar el mineral con una mezcla de los ácidos sulfúrico y clorhídrico a fin de solubilizar la alúmina. Después de separar el estéril, la disolución se satura con ácido clorhídrico para precipitar el cloruro de aluminio hidratado, regenerándose el ácido sulfúrico, de forma que cabe recircular las aguas madres para disgregar más mineral. El cloruro de aluminio se calcina para obtener alúmina, y el ácido clorhídrico desprendido en esta operación se puede recircular, a su vez, para precipitar más cloruro de aluminio.

En este esquema simplificado hay que prever, además, una salida para el hierro, los metales alcalinos y alcalino-térreos y otras impurezas solubles en ácido presentes en el mineral. En efecto, puesto que los licores de ataque se recirculan continuamente, su concentración en impurezas aumenta de forma progresiva y, de no darles salida, acabarían por precipitar junto con el cloruro de aluminio e impurificar la alúmina. En definitiva, el proceso no resultaría apto para la obtención de alúmina de grado metalúrgico, es decir, de la pureza adecuada para alimentar las cubas de reducción electro-lítica. La clave del proceso estriba, pues, en la acertada elección de los contenidos en la disolución de ácido, alúmina e impurezas, y de la correspondiente temperatura de precipitación del cloruro, así como en eliminar del sistema las impurezas solubles. Además, cuando el mineral presenta un determinado nivel de impurezas, en la viabilidad económica del proceso repercute apreciablemente el posible aprovechamiento y valoración de las mismas como subproducto. De ahí la gran profusión de artículos y patentes sobre este tema, que se diferencian en la manera de combinar los factores señalados, dada su incidencia directa en el resultado económico del proceso.

Por nuestra parte, hemos investigado profundamente las características operativas conducentes a una alúmina metalúrgica

gica, a partir de arcillas y minerales afines, en condiciones de óptimo resultado económico. Con este fin, y tomando como base las diversas variables implicadas, a saber: tipo, concentración y temperatura de la disolución de ataque, tiempo de reacción, manejo de los productos resultantes, precipitación del aluminio, circuitos de recuperación de los ácidos sulfúrico y clorhídrico, eliminación y beneficio de las impurezas, entre otras.

Los resultados obtenidos en nuestras investigaciones nos han permitido establecer un esquema original de beneficio, objeto de la presente invención, cuyas características esenciales se resumen en los siguientes puntos: a) la concentración relativamente baja en ácido de las disoluciones de ataque, b) la elevada concentración en Al_2O_3 de la disolución madre en que se va a precipitar el cloruro de aluminio, que permite mayor temperatura de precipitación, compatible con una alta concentración de impurezas y un buen rendimiento de precipitación, y c) el aprovechamiento como subproducto de buena parte de las impurezas del mineral (el potasio en forma de abono, y el estéril insoluble como material cerámico ó como cargas para diversos usos).

El esquema del procedimiento se recoge en forma simplificada en el gráfico adjunto, al que nos referimos en la descripción que sigue.

El mineral a tratar se somete a un acondicionamiento previo, consistente en llevar el material a la granulometría adecuada y en el calentamiento oportuno para su activación, aunque, a veces, cabe prescindir de esta fase de activación.

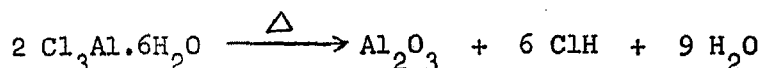
El mineral acondicionado se ataca con una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene de 400 a 700 gramos de SO_4H_2 libre por litro, preferentemente a 400 a 600 gr/l, saturada de ácido clorhídrico a la temperatura de ebullición. Esta solución procede en su mayor parte de lejías residuales, según detallamos más adelante, y por tanto contiene un cierto nivel de impurezas (Fe_2O_3 , K_2O , etc.), así como de Al_2O_3 . El

ataque se efectúa a la temperatura de ebullición, ó en sus proximidades, y se prolonga durante 1 a 3 horas. La papilla resultante se diluye con licores del lavado de lodos (véase esquema) para facilitar su manejo y para que el contenido de la disolución oscile entre 30 y 150 gramos de SO_4H_2 por litro, preferentemente a 40 a 70 gr/l, entre 70 y 95 gramos por litro de Al_2O_3 y un máximo de 40 gramos por litro de Fe_2O_3 , 8 gramos por litro de Na_2O y 40 gramos por litro de K_2O . La concentración en elementos alcalinotérreos suele ser pequeña: el MgO por ser poco abundante en los minerales considerados; y el CaO porque la solubilidad es pequeña, dada la concentración de sulfatos. Cuando hay abundancia de carbonatos en el mineral, el principal inconveniente es el consumo adicional de ácido. Respecto a la sílice, se insolubiliza antes de la precipitación del cloruro hasta un contenido límite de 50 ppm. En cuanto a las restantes impurezas, su concentración es tan baja que no perturba la precipitación y lavado de los cristales de cloruro de aluminio.

Después de separar los sólidos insolubles, el líquido claro se envía al precipitador, donde se trata con una corriente gaseosa de ClH manteniendo la temperatura de la solución en torno a los 65°C. En estas condiciones cristaliza en forma de cloruro hidratado la mayor parte (el 80-90%) del aluminio presente, mientras que es mínima la coprecipitación de otras impurezas, por lo que estas se pueden eliminar después fácilmente. Una menor temperatura en la fase de precipitación implica un mayor riesgo de coprecipitación, mayores dificultades de lavado y, por consiguiente, menor pureza de la alúmina.

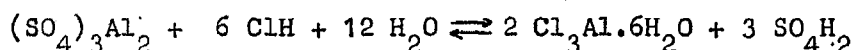
El cloruro de aluminio precipitado se filtra y lava en contracorriente con ácido clorhídrico concentrado. Optativamente se puede recurrir a una redisolución y reprecipitación con ClH del cloruro de aluminio.

Los cristales obtenidos se disocian por calefacción (a 500°C la eliminación del ClH es prácticamente total).



y se continúa la calcinación hasta 1200 - 1300°C, según la proporción de alúmina alfa que se desee en el producto final. El ClH gas húmedo desprendido durante la disociación se recicla para efectuar las precipitaciones y lavados necesarios en el proceso.

Los licores separados en la filtración de los cristales de cloruro de aluminio se dividen en dos fracciones: una, pequeña, que se retira del circuito para dar salida a las impurezas solubilizadas en el ataque y mantener así la concentración prevista; y otra, la más voluminosa, que se utiliza como licor de ataque, aprovechándose así el ácido sulfúrico libre que contiene. En efecto, en la precipitación del cloruro de aluminio se libera gran cantidad de ácido sulfúrico (aproximadamente 3 gramos de SO_4H_2 por cada gramo de Al_2O_3 precipitada como cloruro), de acuerdo con la reacción:



de manera que el ácido liberado se suma al ya existente. Como es lógico, a la corriente de licor reciclado se añade el ácido sulfúrico retirado con la fracción anterior para eliminar impurezas, y el consumido en la solubilización de otros componentes distintos del aluminio durante el ataque. Por último, se concentra la disolución hasta que la riqueza en SO_4H_2 libre sea, preferentemente, de 400 a 600 gr/l, según se indicó, y se utiliza como licor de ataque.

La fracción retirada para eliminar impurezas se destina a la fabricación de abonos. Para ello, se enfría a 30°C y se satura con una corriente de ClH gas, con lo que se logra precipitar en forma de cloruro la mayor parte del aluminio, sodio y potasio presentes en la solución, permaneciendo soluble la totalidad del hierro. Se separa el precipitado de cloruros de sus aguas madres, y el filtrado ó "licor residual", rico en SO_4H_2 , se reserva para abonos. Dicho precipitado de cloruros (Al, Na, K) se agita a la temperatura ambiente con una cantidad tal de ClH al 20% que se logre solubilizar la

6

5 casi totalidad del cloruro de aluminio, en tanto que permanecen casi insolubles los cloruros de sodio y potasio. Se filtra, y el licor de ClH al 20% cargado de alúmina se vuelve al circuito en el punto que ahora se indicará, con lo que se reintegra al proceso la mayor parte de la alúmina presente en el licor separado para dar salida a las impurezas. Los cloruros no disueltos en el ClH al 20% se añaden al "licor residual" anterior, donde el SO_4H_2 libre los solubiliza en forma de sulfatos al tiempo que se libera el ClH correspondiente. Para preparar los abonos se añade a estos licores el ClK necesario para que compense las pérdidas de ClH habidas en el proceso. A continuación, se neutraliza con amoniaco el ácido sulfúrico que aún queda libre, y se cristaliza el sulfato amónico. Se obtiene así una mezcla de sulfato potásico y de sulfato amónico, junto con las impurezas retiradas, también en forma de sulfatos, 15 utilizable como abono compuesto del tipo N - K.

Otras alternativas posibles podrían ser la preparación de abonos tipos P - K por neutralización del SO_4H_2 libre con fosfórita, en lugar de con amoniaco, ó bien, la preparación de abonos tenarios N-P-K, si parte del ácido sulfúrico libre se neutraliza con fosforita y parte con amoniaco. En este caso la cantidad de amoniaco añadido no debe sobre pasar la necesaria para alcanzar la llamada "amoniación mínima", pues en caso contrario disminuye la solubilidad del fósforo del superfosfato, debido a que parte del fosfato monocálcico presente se transforma en fosfatos dicalcio y tricálcico, más insolubles que el monocálcico. 20 25

Finalmente, falta por considerar el lavado de los lodos resultantes del ataque del mineral. Como líquido de lavado se emplea una mezcla de dos corrientes: la de ácido clorhídrico concentrado, procedente del lavado de los cristales de cloruro de aluminio, y la de ácido clorhídrico al 20%, procedente de la solubilización de la alúmina en el circuito de eliminación de impurezas. A continuación se completa el lavado con ácido clorhídrico al 20% y/o con agua, hasta completar el vo- 30 35

lumen pretendido para la dilución de la papilla de ataque.

5 Los lodos lavados están formados por la casi totalidad de la sílice y el titanio del mineral, la mayor parte de la cal y pequeñas proporciones del magnesio, sodio, potasio, hierro y otras impurezas. Dada su composición química, es factible su empleo para diversos usos (caucho, papel, cerámica, construcción, etc), previo secado y recuperación, si procede, del ácido clorhídrico.

10 De esta forma, operando en continuo después de alcanzar las concentraciones de régimen seleccionadas, se recupera el 80-90% del aluminio del mineral en forma de alúmina metálica, en tanto que se aprovechan como subproductos utilizables: el 60-75% del K_2O , en forma de abono, y los estériles.

15 Para facilitar la comprensión de lo que antecede, se incluye seguidamente un ejemplo práctico de aplicación del invento, que no ha de interpretarse, por tanto, como limitante de las posibilidades de su aplicación.

20 El ejemplo ilustrativo se refiere al procedimiento después del suficiente tiempo de operación para alcanzar las condiciones de régimen.

Las distintas operaciones implicadas se pueden seguir en el esquema adjunto, y obvio es decir que, si bien se describen por separado para facilitar su comprensión, hay que tener presente que se trata de un proceso en continuo.

25 Ejemplo

El mineral arcilloso de partida, compuesto fundamentalmente de minerales caoliníticos, micas y cuarzo, presenta la siguiente composición potencial, sobre base seca a 110°C:

30	SiO_2	53,75 %
	Al_2O_3	28,70 %
	TiO_2	0,79 %
	Fe_2O_3	2,14 %
	CaO	0,71 %
	MgO	0,17 %
35	K_2O	2,76 %

Na ₂ O	1,15 %
P.C.	9,38 %
Otros	0,45 %

5 Mediante secado y activación a 650°C durante 1 hora de 1.242 Kgrs de mineral bruto, se obtienen 1.000 Kgrs de mineral activado con la composición porcentual siguiente:

SiO ₂	58,10 %
Al ₂ O ₃	31,00 %
TiO ₂	0,86 %
10 Fe ₂ O ₃	2,33 %
CaO	0,77 %
MgO	0,18 %
K ₂ O	2,97 %
Na ₂ O	1,24 %
15 P.C.	2,05 %
Otros	0,50 %

Los 1.000 Kgrs de material activado y molido se atacan con 2.000 litros de una disolución acuosa y caliente de ácido sulfúrico saturada en ácido clorhídrico a la temperatura de ebullición (115-117°C). Esta disolución proviene del reciclado de 2.400 litros de licores de la filtración del precipitado de cloruro de aluminio a los que se añaden 180 Kgrs de ácido sulfúrico para reponer las pérdidas. Después de concentrar a 2.000 litros para expulsar la mayor parte del clorhídrico (que se recicla al circuito), y para elevar la concentración en ácido sulfúrico, la composición resultante es, en componentes mayoritarios, de:

SO ₃	733 Kgrs
Al ₂ O ₃	43 "
30 Fe ₂ O ₃	83 "
Na ₂ O	21 "
K ₂ O	96 "

Después de atacar durante 1 hora a 115-117°C se añaden 2.000 litros de licor de dilución, procedentes del licor

do de los lodos, y cuyo contenido (aparte de ClH y pequeñas cantidades de CaO, MgO etc) resulta ser:

	SO ₃	149 Kgrs
	Al ₂ O ₃	71 "
5	Fe ₂ O ₃	22 "
	Na ₂ O	6 "
	K ₂ O	33 "

Después de diluir y mantener 5-10 minutos a la temperatura de ebullición, se filtra la suspensión a 95-110°C con lo que se separan 3.333 litros de licor, que contienen:

	SO ₃	735 Kgrs
	Al ₂ O ₃	306 "
	Fe ₂ O ₃	105 "
	Na ₂ O	27 "
15	K ₂ O	125 "

La torta de filtración está formada por 700 Kgrs de estéril, empapado con la solución acuosa saturada de ClH que lleva:

	SO ₃	147 Kgrs
20	Al ₂ O ₃	61 "
	Fe ₂ O ₃	21 "
	Na ₂ O	5 "
	K ₂ O	25 "

Los 3.333 litros de licor filtrado se llevan al precipitador al que se hacen llegar 580 Kgrs de ClH gas con 5.% de humedad, disminuyendo simultáneamente la temperatura en el precipitador hasta 68-65°C. Precipitan así 1198 Kgrs de cloruro de aluminio hidratado. Al filtrar, los cristales retienen 10 Kgrs de impurezas (principalmente K₂O, Fe₂O₃, Na₂O y SO₃). Los 3.000 litros de aguas madres contienen:

	SO ₃	733 Kgrs
	Al ₂ O ₃	54 Kgrs
30	Fe ₂ O ₃	103 Kgrs

Na₂O 26 Kgrs
 K₂O 120 Kgrs

más el ClH suficiente para saturación del licor a 68/65°C.

5 De estos 3.000 litros, 2.400 litros se reciclan para el ataque del mineral, y los 600 litros restantes se retiran del circuito para dar salida a las impurezas y preparar abonos.

10 Los 1198 Kgrs de cristales de cloruro de aluminio separados por filtración se lavan en contracorriente con 1200 litros de ClH 38% y se obtienen 1184 Kgrs de cloruros de aluminio impurificados con 0,75 Kgrs de Na₂O y 0,25 Kgrs de K₂O, y con un contenido muy bajo en hierro, sílice y demás impurezas.

15 Por calcinación del cloruro de aluminio se desprenden 950 Kgrs de ClH y humedad que se reciclan al circuito para, convenientemente manipulados, obtener fracciones adecuadas para las fases de precipitación de cloruros y de lavado de cristales y lodos. Se obtienen así 250 Kgrs de alúmina metalúrgica. Si bien el desprendimiento de ClH es prácticamente completo a 500°C, se continúa la calcinación hasta 1200-1300°C para
 20 que la alúmina obtenida tenga la riqueza adecuada en alúmina alfa.

Para dar salida a las impurezas, se retiran los 600 litros de licores procedentes de la filtración de los cristales de cloruro de aluminio, que contienen:

25 SO₃ 147 Kgrs
 Al₂O₃ 11 Kgrs
 Fe₂O₃ 20 Kgrs
 Na₂O 5,2 Kgrs
 K₂O 24,2 Kgrs

30 y que están saturados con ClH a 68/65°C.

Estos 600 litros se tratan con 41 Kgrs de ClH gas de 95% de riqueza, enfriando simultáneamente la disolución de 65°C a 30°C. En esta operación precipitan 79,5 Kgrs de una mezcla de cloruros de aluminio, sodio y potasio (que contienen el

equivalente a 9 Kgrs de Al_2O_3 4,2 Kgrs de Na_2O y 18,2 Kgrs de K_2O) y queda un "licor residual", saturado en ClH a 30°C, que contiene:

	SO_3	147 Kgrs
5	Al_2O_3	2 Kgrs
	Fe_2O_3	20 Kgrs
	Na_2O	1 Kgrs
	K_2O	6 Kgrs

Se agita el precipitado de cloruros con 150 litros de ClH al 20% a la temperatura ambiente (22°C), y se solubiliza la mayor parte del cloruro de aluminio y sólo una pequeña parte de los cloruros de sodio y potasio.

Se separa por filtración el precipitado de cloruros no disuelto (que contiene el equivalente a 1 Kgrs Al_2O_3 , 3,6 Kgrs Na_2O y 14,6 Kgrs K_2O), y quedan 150 litros de licor (que contienen en solución 8 Kgrs Al_2O_3 0,6 Kgrs Na_2O y 3,6 Kgrs K_2O). Estos licores se utilizan para lavar lodos (como se indicará seguidamente), y el precipitado de cloruros no disuelto se incorpora a los 600 litros de "licores residuales", que se destinan a fabricar abonos, y cuyo contenido, aparte impurezas (MgO, CaO, etc) y una pequeña proporción de ClH, es de:

	SO_3	147 Kgrs
	Al_2O_3	3 Kgrs
	Fe_2O_3	20 Kgrs
25	Na_2O	4, 6 Kgrs
	K_2O	20,6 Kgrs

Se añaden 10 Kgrs de ClK (para regenerar el ClH perdido a lo largo del proceso y formar SO_4HK), se calienta para expulsar el ácido clorhídrico y concentrar la solución, se pasan 33 Kgrs de NH_3 para neutralizar el sulfurico restante y el bisulfato, y se lleva a sequedad. Se obtienen así 278 Kgrs de fertilizantes, tipo N: K de 10: 10.

La torta de lodos separada después del ataque del mineral está formada por 700 Kgrs de estéril, empapado con una solución acuosa que lleva 147 Kgrs de SO_3 , 61 Kgrs de Al_2O_3 ,

5

10

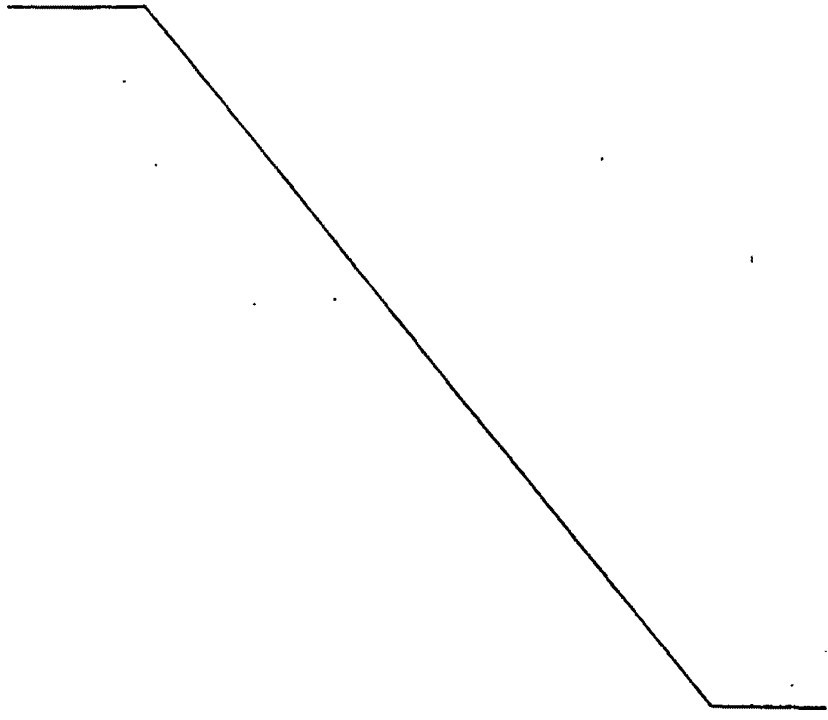
15

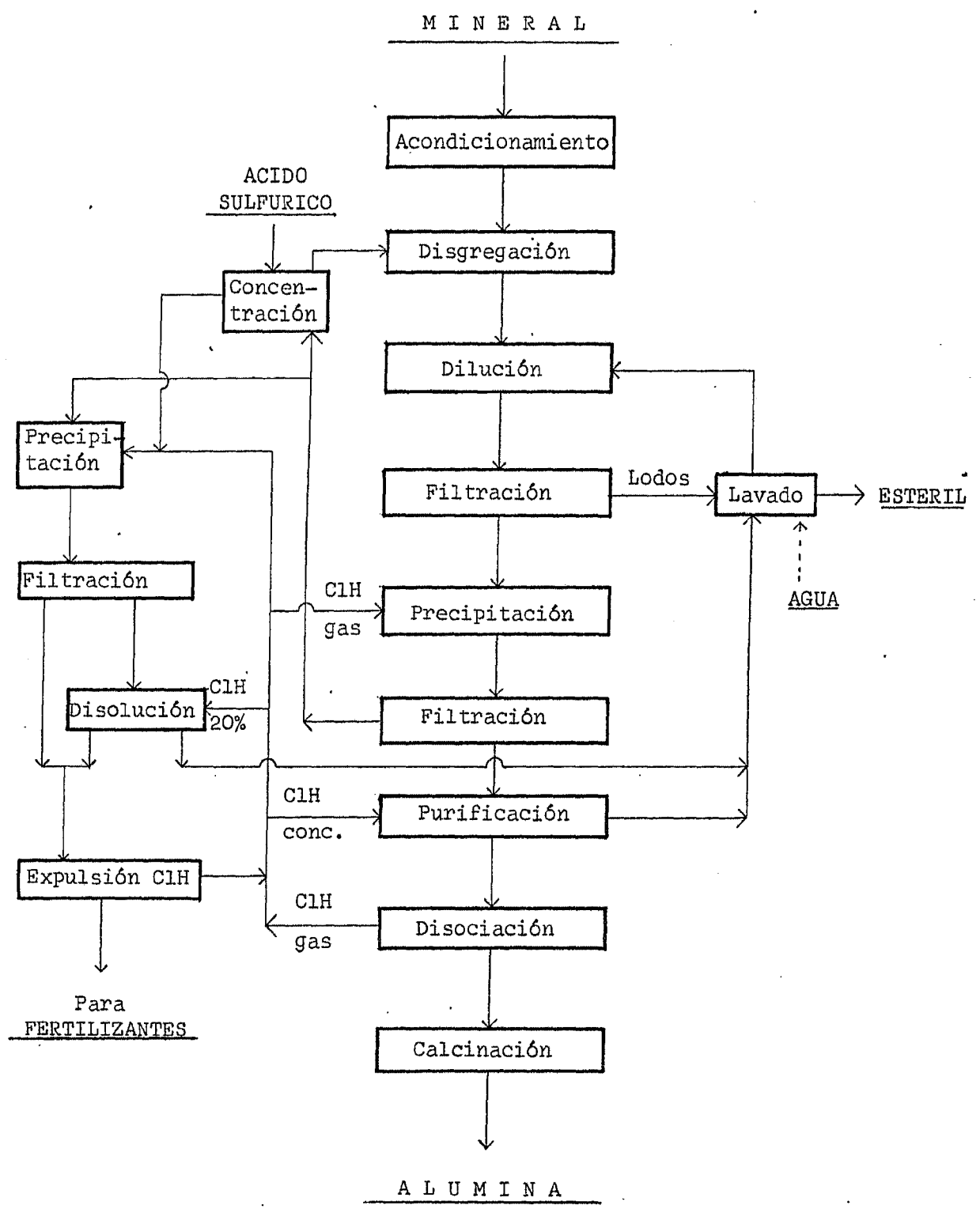
20

21 Kgrs de Fe_2O_3 , 5 Kgrs de Na_2O y 25 Kgrs de K_2O , que se recuperan por lavado. Para ello se utiliza el clorhídrico concentrado (1200 litros) procedente del lavado de los cristales de cloruro de aluminio y el clorhídrico del 20% (150 litros) procedente del repapillado de cloruros de la segunda precipitación completándose con 550 litros de clorhídrico al 20%. Se obtiene así 2.000 litros de licor de lavado que se recirculan para una nueva dilución. Los 700 Kgrs de estéril quedan empapados en 500 litros de ClH al 20%; se secan y son aptos para su utilización en la industria (cerámica, carga en cauchos, construcción, etc).

De esta manera el 80% de la alúmina del mineral se recupera como alúmina de calidad metalúrgica, el 66% del potasio se obtiene como subproducto en forma de abono binario tipo N - K, 10 - 10 y, finalmente, se aprovechan también los estériles.

Para coadyuvar a una más perfecta comprensión del procedimiento objeto de la patente, se transcribe a continuación, en forma simplificada, el esquema del propio procedimiento, esquema al que ya nos hemos referido en páginas anteriores.





5 Descrita suficientemente la naturaleza de la invención así como la manera de ponerla en práctica, sólo cabe añadir que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España, las siguientes reivindicaciones.

N O T A

Se reivindican los términos siguientes:

10 1.- Procedimiento para la obtención de alúmina a partir de arcillas y de otros productos aluminosos, caracterizado porque se obtiene alúmina de calidad metalúrgica y se recupera el potasio del mineral como abono subproducto, consistente en someter sucesivamente el mineral a acondicionamiento (molienda y activación), disgregación con
15 una disolución acuosa de ácido sulfúrico, dilución y separación de lodos, quedando un líquido claro que se enfría y satura con ácido clorhídrico para precipitar cristales de cloruro de aluminio hidratado que se calcinan para obtener la alúmina.
20

2.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado porque la disolución empleada para la disgregación tiene un contenido en ácido sulfúrico libre a 400 a 700 gr/litro, preferentemente de 400 a 600 gr/litro,
25 y está saturada en ácido clorhídrico a la temperatura de ebullición.

3.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la disolución madre en que se va a precipitar el cloruro de aluminio tiene unos contenidos en alúmina equivalente de 60 a 100 gr/litro, preferen-
30

temente de 75 a 95 gr/litro.

4.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la precipitación del cloruro de aluminio se efectúa a una temperatura de 60 a 80°C.

5 5.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la precipitación del aluminio en forma de cloruro hidratado es de 65 a 80 gramos de alúmina equivalente por litro de disolución.

10 6.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las impurezas solubles del licor de recirculación se eliminan retirando una fracción del mismo, que se destina a la preparación de abonos.

15 7.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fracción de licor retirado para eliminar las impurezas solubles se enfría a una temperatura de 25 a 35°C y se satura al mismo tiempo con ácido clorhídrico gaseoso, precipitando de la disolución la mayor parte del potasio que, una vez separado, deja un "licor residual" rico en ácido sulfúrico.

20 8.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el precipitado de cloruro potásico se agita a la temperatura ambiente con ácido clorhídrico al 20% y, después de filtrar, los sólidos insolubles se incorporan al "licor residual" rico en ácido sulfúrico.

25 9.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el "licor residual" rico en ácido sulfúrico y que contiene la mayor parte del potasio del mineral se destina a la preparación de abonos mediante neutralización con amoníaco, compuestos amoniacales, roca fosfática ú otros materiales idóneos.

30 10.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALUMINA A PARTIR DE ARCILLAS Y DE OTROS PRODUCTOS ALUMINOSOS.

Todo conforme queda descrito en la presente memoria,

que consta de DIECISEIS HOJAS, mecanografiadas y foliadas por una sola cara.

MADRID,

28 NOV. 1975

A handwritten signature in cursive script, possibly reading "E. J. ...", with a horizontal line drawn underneath it.